

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 7 日
Date of Application:

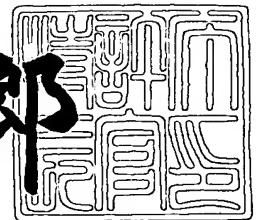
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 3 9 1 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 8 3 9 1 2]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願
【整理番号】 FSP-04159
【提出日】 平成14年 9月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/027 514
G03F 7/00 504

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 後藤 孝浩

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 感光性組成物
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 光又は熱によりラジカルを発生する化合物、(B) 重合性化合物、及び (C) 赤外線吸収剤、を含有し、該 (A) ラジカルを発生する化合物の分子量が 1,000 以上 50,000 以下であることを特徴とする赤外線感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、赤外線の露光により硬化し得る光重合性組成物に関し、詳細には、ネガ型平版印刷版原版の記録層として好適な赤外線感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムが種々開発されており、例えば、青色又は緑色の可視光を発光するレーザを用い露光する光重合系の画像記録材料は、アルゴンレーザー等に感応性であり、光重合開始系を利用した高感度な直接製版が可能である点、光重合により硬化した塗膜の強靱さによる高耐刷性を達成し得る平版印刷版の記録層として注目されている。

例えば、アルゴンレーザー等の可視レーザーに感応する光重合開始系を利用したレーザー刷版としては、支持体としてのアルミニウム板上に、付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物と光重合開始剤、さらに所望により用いられる有機高分子結合剤、熱重合禁止剤等からなる光重合性組成物層を設け、更にその上に重合を阻害する酸素の遮断層を設けたものが用いられている。これらの光重合性平版印刷版は、所望の画像を露光して露光部分を重合硬化させ、未露光部をアルカリ水溶液で除去する（現像）ことにより、画像を得るものである。

【0003】

近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長 760 nm から 1200 nm の赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーは、高出力かつ小型のも

のが容易に入手できるようになっている。コンピューター等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、これらのレーザーは非常に有用である。このため、前記したような実用上有用な、感光波長が760nm以下の可視光域にある多くの感光性記録材料に加えて、これらの赤外線レーザーで記録可能な材料が開発されている。

赤外光に選択的に感光するものとしては、露光部のアルカリ水溶液に対する溶解性が増大するポジ型画像記録材料と露光部が硬化してアルカリ水溶液に対する溶解性が低下するネガ型画像記録材料が知られている。ポジ型画像記録材料としては、ノボラック樹脂の相変化を利用した熱応答性のレジスト材が知られているが（例えば、特許文献1参照。）、耐傷性が悪く取り扱い性に問題があった。一方、耐傷性に優れるネガ型画像記録材料としては、赤外線吸収剤とオニウム塩と重合性化合物とを含有する、画像形成時のプレヒート不要な記録層をもつ画像記録材料が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。この技術によれば、プレヒートを行わなくてもある程度の耐刷性が得られるものの、特にクリーナーを使用する場合に耐刷性が低下する問題があり、さらなる耐刷性の向上が望まれていた。

【0004】

【特許文献1】

特開平9-43847号公報

【特許文献2】

特開2001-133969公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、赤外線レーザーにより硬化し、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能なネガ型平版印刷版原版の記録層として有用であり、且つ、耐刷性に優れた画像を形成しうる赤外線感光性組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討の結果、ラジカル発生剤として所定の分子量を有する化合物を選択することで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明の赤外線感光性組成物は、(A) 光又は熱によりラジカルを発生する化合物、(B) 重合性化合物、(C) 赤外吸収化合物、を含有するネガ型赤外線感光性組成物であって、該ラジカルを発生する化合物の分子量が 1, 0 0 0 以上 5 0, 0 0 0 以下であることを特徴とする。

【0 0 0 7】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の赤外線感光性組成物は、支持体上に塗設された画像記録層として好適に使用され、赤外線露光により (C) 赤外線吸収剤が発熱し、露光とこの熱により (A) 光又は熱によりラジカルを発生する化合物、がラジカルを発生し、そのラジカルにより (B) 重合性化合物が重合、硬化するものである。

まず、本発明の特徴的成分である、(A) 光又は熱によりラジカルを発生する化合物について説明する。

[(A) 光又は熱によりラジカルを発生する化合物]

本発明に用いられる (A) 光又は熱によりラジカルを発生する化合物 (以下、適宜、ラジカル発生剤と称する) は、その重量平均分子量 (Mw) が 1, 0 0 0 以上 5 0, 0 0 0 以下であることを要する。なお、以下、特にことわらないかぎり、本発明において単に「分子量」と記載する場合、重量平均分子量を指す。

ラジカル発生剤の分子量が 1, 0 0 0 未満の場合は、現像時に画像部への現像液浸透が促進される問題、印刷時に画像部への湿し水浸透が促進される問題が発生し、耐刷性、特にクリーナーを使用したときの耐刷性が悪化する。一方、分子量が 5 0, 0 0 0 より大きい場合は、現像不良が発生する。分子量は好ましくは 2, 0 0 0 以上 4 0, 0 0 0 以下であり、より好ましくは 4, 0 0 0 以上 3 0, 0 0 0 以下である。

【0 0 0 8】

ラジカルを発生する化合物の分子量が 1, 0 0 0 以上 5 0, 0 0 0 以下である化合物例としては、カウンターアニオンをポリマー化したオニウム塩の重合開始

剤、アゾ系重合開始剤、アゾ開始剤同士を反応させたアゾマクロ重合開始剤、モノマー及び連鎖移動基を有する開始剤を熱重合することにより得られるマクロ重合開始剤等が挙げられる。分子量はポリマー化を制御することにより任意に設定できる。

【0009】

本発明における好ましいラジカル発生剤である、カウンターアニオンをポリマー化したオニウム塩の重合開始剤は、例えば、側鎖に、カウンターカチオンとしてオニウム塩を有する官能基をもつ構造単位を単独重合、又は、他の構造単位と共重合させることにより容易に得ることができる。

また、前記アゾマクロ重合開始剤としては、具体的には、イソシアネート基との反応性末端基を有するプレポリマーとジイソシアネートと1分子中に少なくとも2つの水酸基を有するアゾ開始剤とを反応して得られる分子量1500～60000 g/molの開始剤などが挙げられ、これは特許第329317号に詳細に記載されており、ここに記載のアゾマクロ開始剤は本発明のラジカル発生剤として好適に使用し得る。

前記マクロ重合開始剤としては、具体的には、特表2002-517522公報に記載の特定の連鎖移動基を有する光重合開始剤を用いて得られるマクロ光開始剤等が挙げられ、ここに記載のマクロ光開始剤は本発明のラジカル発生剤として好適に使用し得る。

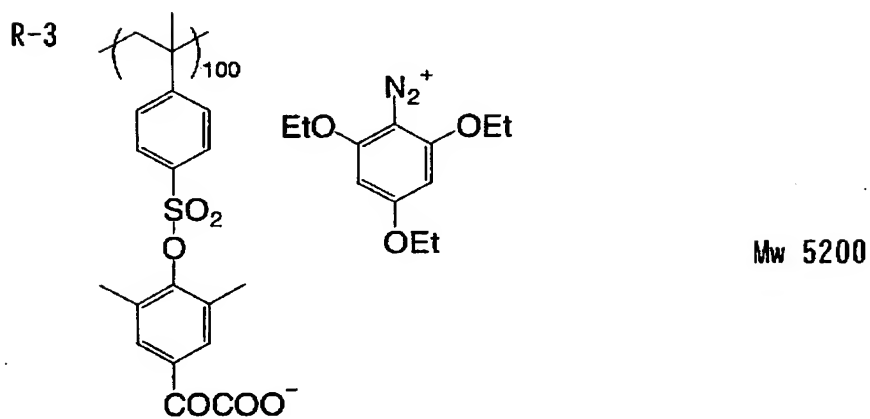
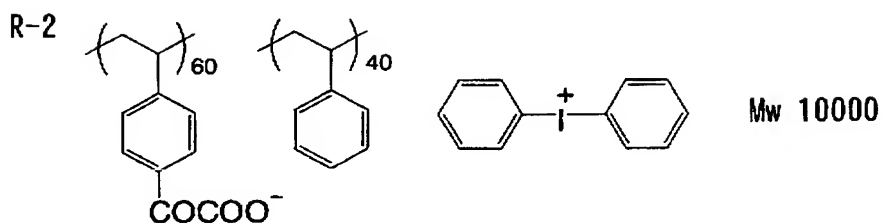
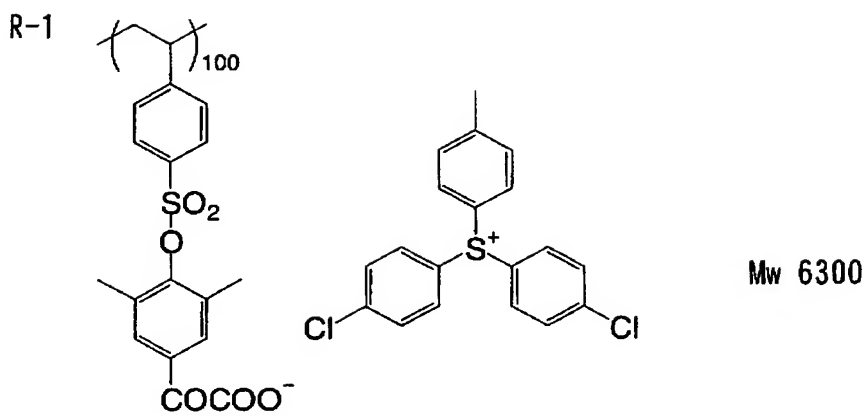
上記の如く、本発明に係るラジカル発生剤は、公知の方法を用いて容易に合成することができる。

【0010】

以下に、本発明に好適に使用し得るラジカル発生剤の具体例〔(R-1)～(R-17)〕を、その重量平均分子量とともに記載するが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0011】

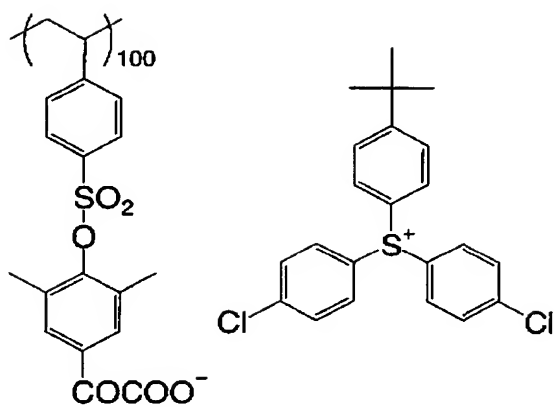
【化 1】



【0012】

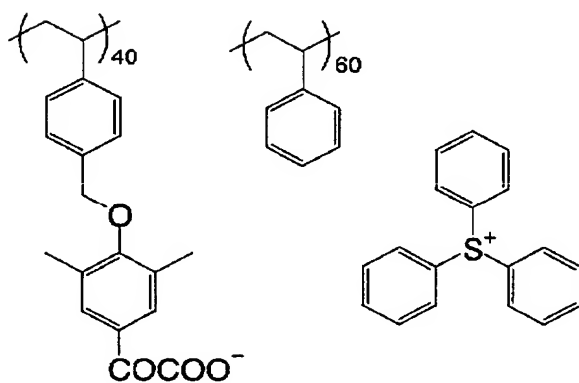
【化 2】

R-4



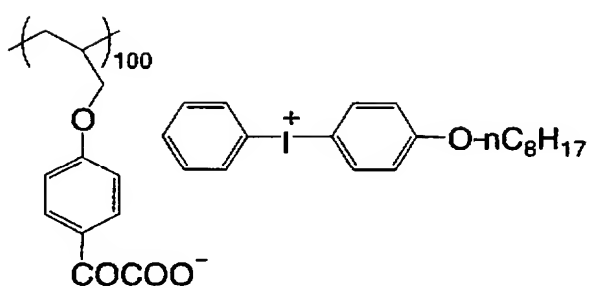
Mw 32000

R-5



Mw 21000

R-6

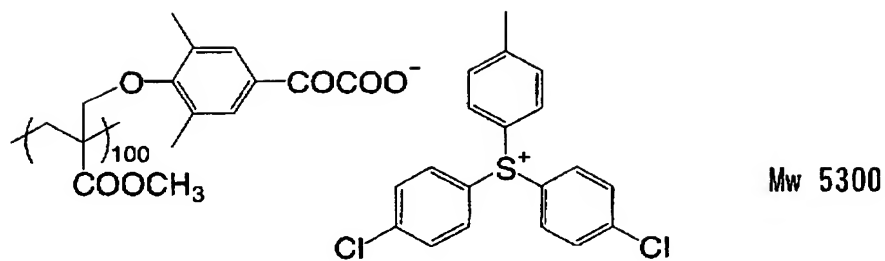


Mw15000

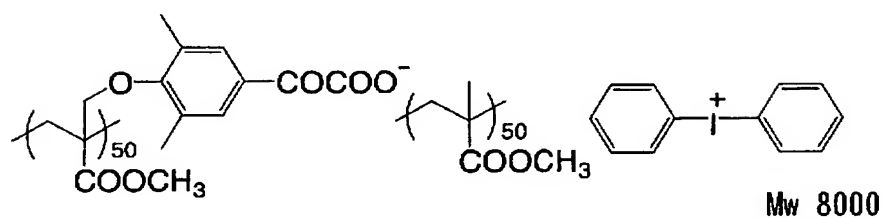
【0013】

【化 3】

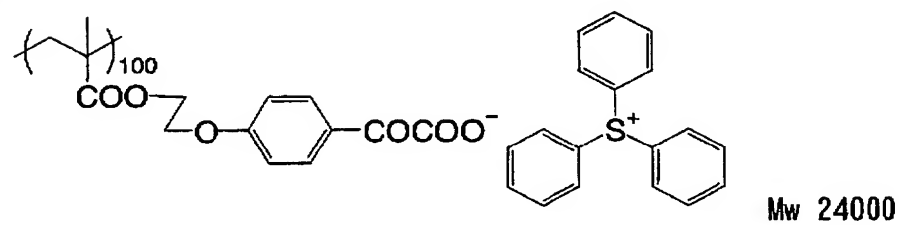
R-7



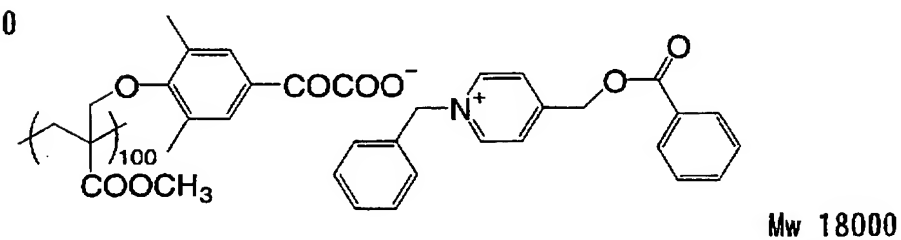
R-8



R-9



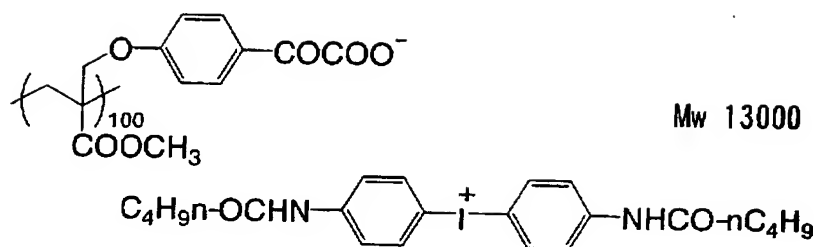
R-10



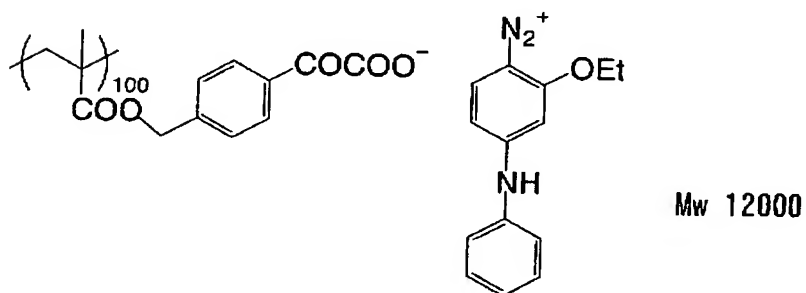
【0014】

【化 4】

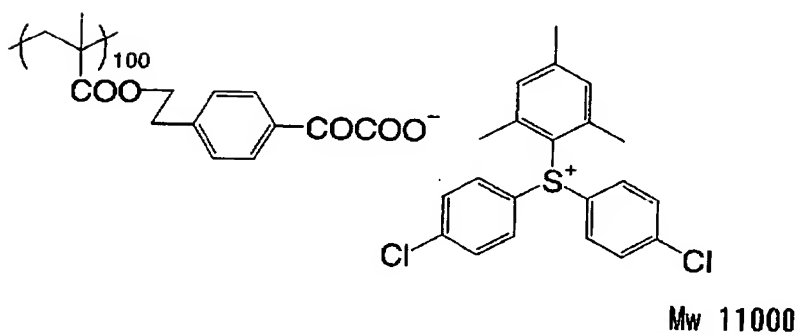
R-11



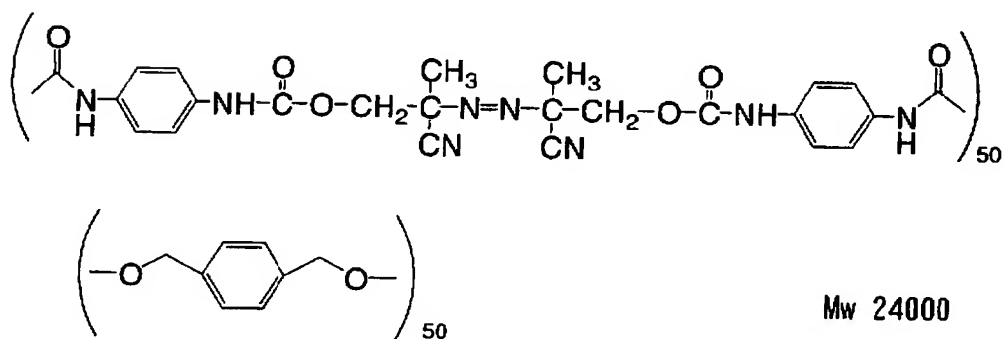
R-12



R-13



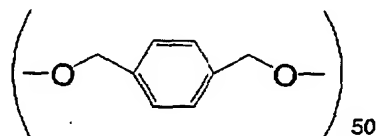
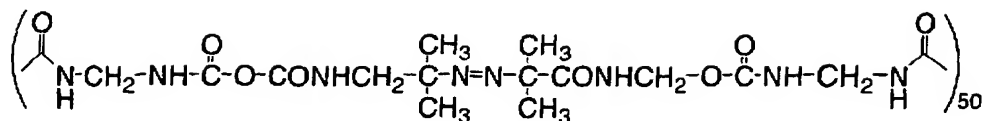
R-14



【0015】

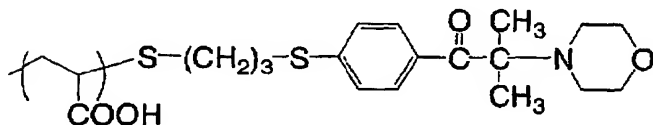
【化5】

R-15



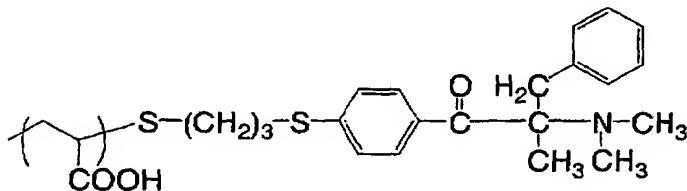
Mw 20000

R-16



Mw 6000

R-17



Mw 8000

【0016】

本発明では、特に、カウンターアニオンをポリマー化したオニウム塩のラジカル発生剤が好ましく用いられる。以下に具体例（R-1）の合成例を挙げる。

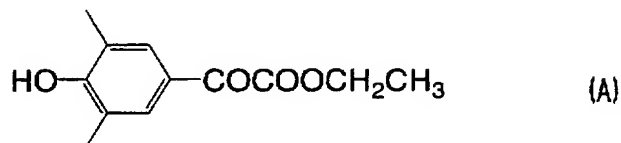
[ラジカル発生剤（R-1）の合成]

室温で塩化アルミニウム133gとニトロベンゼン350mlを混合し、0～10℃に保つ。0～10℃でクロロ蟻酸エチル136.5gを15分で滴下し、15分攪拌後、2,6-ジメチルフェノール116.1gをニトロベンゼン150mlに溶解して0～10℃に保ち、30分で滴下する。0～10℃で2時間攪拌後、室温で1時間攪拌する。氷水2000mlに濃塩酸60mlを混合し、ここへ反応液を静かに投入する。酢酸エチル1500mlで抽出後、有機相を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮、更にニトロベンゼンを減圧留去することで固体が得

られる。この固体をジイソプロピルエーテル 300 ml でリスラリー、濾過することにより下記固体 (A) を 149 g 得た (収率: 66.8%)。

【0017】

【化6】

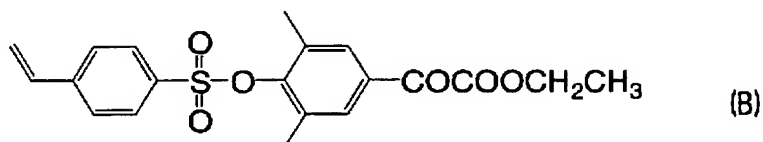


【0018】

上記固体 (A) 111 g をピリジン 80 g に溶解させ、0~10℃に冷却し、p-スチレンスルホニルクロリド 152 g を滴下する。滴下後、0~10℃で2時間、室温で2時間攪拌し、氷水 2000 ml に濃塩酸 80 ml を混合し、ここへ反応液をアセトン 150 ml でうすめ静かに投入すると、固体が析出し、濾過を行い、濾物をメタノール 300 ml でリスラリーすることにより、下記固体 (B) を 151 g 得た (収率: 77.5%)。

【0019】

【化7】



【0020】

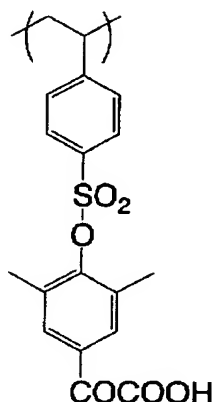
上記固体 (B) 31.07 g をメチルエチルケトン 64 g に溶解させ、窒素雰囲気下、70℃で攪拌し、和光純薬製重合開始剤 V-65 を 0.32 g 加え、2時間攪拌し、更に V-65 を 0.16 g 加え 2 時間攪拌する。室温に冷却後、2-プロパノールを 5 質量% 含むヘキサン溶液 1 kg へ投入することにより、ポリマー体 27 g が得られた。該ポリマー 7 g を DMAc 30 ml、1-メトキシ-2-プロパノール 70 ml に溶解させ、室温で水酸化カリウム 1.02 g の水 70 ml の水溶液を滴下し、2 時間攪拌後、氷水 500 ml、濃塩酸 20 ml の混

合溶液へ投入することにより、カルボン酸の固体が析出し、濾過乾燥することにより、COCOOHユニットを有するポリマー (C) が得られた。

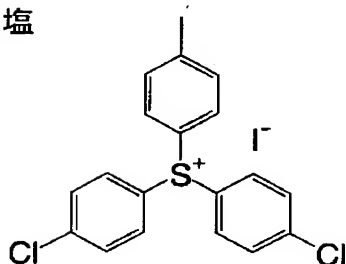
【0021】

【化8】

ポリマー (C)



スルホニウム塩



【0022】

上記スルホニウム塩 1.42 g をメタノール 50 ml に溶解し、酸化銀 0.72 g を投入し、室温で 4 時間攪拌する。攪拌後、濾過し、更に濾液を 0.1 μ m のフィルターで濾過を行い、濾液へ上記ポリマー (C) のアセトン 50 ml、メタノール 10 ml の溶液を滴下し、滴下後、濃縮させ半固体を析出させる。半固体をアセトン、酢酸エチルで洗浄することでラジカル発生剤 (R-1) が得られた。上記ラジカル発生剤 (R-1) を東ソー (社) 製 TSK-Gel α カラムに

より、分子量を測定したところ、6300であった。

【0023】

本発明のラジカル発生剤は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0024】

本発明において (A) ラジカル発生剤は、感光性組成物の全固形分に対し0.1～50質量%、好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは1～20質量%の割合で感光層塗布液中に添加することができる。添加量が0.1質量%未満であると感度が低下する傾向になり、また、50質量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生しやすくなる。

これらのラジカル発生剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、本発明の感光性組成物を製膜し、感光性の記録層を形成する場合、これらのラジカル発生剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0025】

本発明の感光性組成物には、上記 (A) 特定のラジカル発生剤の他、本発明の効果を損なわない範囲において、公知の、分子量が1000未満のラジカル発生剤を併用することができる。

【0026】

本発明の赤外線感光性組成物は、上記 (A) ラジカル発生剤の他、(B) 重合性化合物、(C) 赤外線吸収剤、及び、好ましくは (D) バインダーポリマーを含有する。これらの構成成分について、以下、順次説明する。

【0027】

[(B) 重合性化合物]

本発明に使用される重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業

分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。

【0028】

モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアナート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。

【0029】

また、イソシアナート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0030】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルである重合性化合物であるアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、マレイン酸エステルの具体例は、特開2001-133969号公報の段落番号【0037】～【0042】に記載されており、これらを本発明にも適用することができる。

【0031】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号公報、特公

昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報に記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0032】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

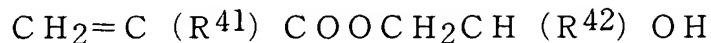
その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものをあげることができる。

【0033】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(1)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0034】

一般式(1)



(ただし、 R^{41} 及び R^{42} は、H又は CH_3 を示す。)

【0035】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号の各公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレ

タン化合物類も好適である。

【0036】

更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号の各公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いても良い。

【0037】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号の各公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ（1984年）に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0038】

これらの重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な記録材料の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上がこのましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基を有する化合物（例えば、アクリル酸エステル系化合物、メタクリル酸エステル系化合物、スチレン系化合物等）を組み合わせることで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感度や膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、

開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、ラジカル重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上化合物の併用によって、相溶性を向上させうることもある。また、支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

画像記録層中のラジカル重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、画像記録層の粘着性による製造工程上の問題(例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良)や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5～80質量%、好ましくは20～75質量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。

そのほか、重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0039】

[(C) 赤外線吸収剤]

本発明の感光性組成物の主たる目的は、赤外線を発するレーザで画像記録する画像記録材料の記録層に適用することである。このため、本発明の感光性組成物には赤外線吸収剤を用いることが必須である。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

【0040】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0041】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等の各公報に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等の各公報に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等の各公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許434, 875号明細書に記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0042】

また、米国特許第5, 156, 938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号明細書記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特許第4, 327, 169号明細書）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報に記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号公報、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

また、染料として好ましい別の例として、米国特許第4, 756, 993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0043】

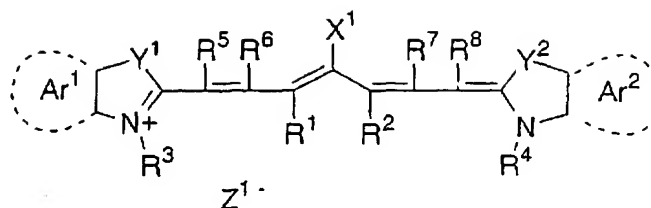
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式（I）で示されるシアニン色素が最も好まし

い。

【0044】

【化9】

一般式 (I)



【0045】

前記一般式 (I) 中、 X^1 は、ハロゲン原子、 X^2-L^1 または NL^2L^3 を示す。ここで、 X^2 は酸素原子または、硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1～12の炭化水素基を示し、 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立に炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、 R^1 および R^2 は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

【0046】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。

Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基

を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Z^{1-} は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 Z^{1-} は必要ない。好ましい Z^{1-} は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0047】

本発明において、好適に用いることのできる一般式（I）で示されるシアニン色素の具体例としては、特開 2001-133969 号公報の段落番号 [0017] ～ [0019] に記載されたものを挙げることができる。

【0048】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977 年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC 出版、1986 年刊）、「印刷インキ技術」CMC 出版、1984 年刊）に記載されている顔料が利用できる。

【0049】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0050】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付

着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0051】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

【0052】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0053】

これらの赤外線吸収剤は、本発明の感光性組成物を画像記録材料の記録層として用いるときは、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。これをネガ型平版印刷版原版の感光層として作成した際に、感光層の波長 760nm ～ 1200nm の範囲における吸収極大での光学濃度が、 0.1 ～ 3.0 の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記赤外線吸収剤の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測

定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

【0054】

[(D) バインダーポリマー]

本発明の赤外線感光性組成物においては、形成する記録層の皮膜特性向上などの目的で、必要に応じて、さらにバインダーポリマーを使用することができる。バインダーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、感光層を形成するための皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0055】

特にこれらの中で、ベンジル基またはアリル基と、カルボキシル基を側鎖に有する(メタ)アクリル樹脂が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0056】

また、特公平7-120040号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号等の各公報に記載される、酸

基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。また、本願出願人が提案した特願平10-116232号、特願平11-286965号明細書、特願平11-297142号明細書、特願平11-305734号明細書、特願平11-309585号明細書、特開平11-352691号、特願2000-35369号明細書、特願2000-35370号明細書に記載のポリウレタン樹脂バインダーも本発明の用途には有用である。

【0057】

さらにこの他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

【0058】

本発明で使用するバインダーポリマーの重量平均分子量については好ましくは5000以上であり、さらに好ましくは1万~30万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000~25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1~10の範囲である。

【0059】

これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0060】

本発明で使用するポリマーは従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢

酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。

本発明で使用するバインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が使用できる。

【0061】

これらのなかでも前記ウレタン系バインダーポリマーは、前記本発明の特定高分子量ラジカル発生剤と組合せることで耐刷性が著しく向上するといった効果を発現するため、両者の併用は特に有用であるといえる。

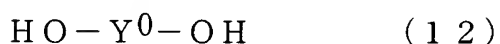
本発明に好適に用いられるウレタン系バインダーの具体例としては、本願出願人が先に提出した特願2001-126072号明細書にポリウレタン樹脂バインダーとして記載のものが挙げられ、このようなバインダーについて、以下に詳述する。

本発明に用いられるウレタン系バインダー（以下、適宜、ポリウレタン樹脂と称する）としては、皮膜形成性のみならず、アルカリ現像液に対する溶解性も必要であるため、アルカリ水に可溶性または膨潤性であるポリウレタン高分子重合体を使用される。

【0062】

具体的には、下記一般式(11)で表されるジイソシアネート化合物の少なくとも1種と一般式(12)で表されるジオール化合物の少なくとも1種との反応生成物で表される構造単位を基本骨格とするものが例示される。

【0063】



(式中、 X^0 、 Y^0 は2価の有機残基を表す。)

【0064】

上記ポリウレタン樹脂で、好ましいものは、下記一般式(13)で表されるジイソシアネート化合物と、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、またはポリカーボネートジオール化合物の少なくとも1種との反応生成

物で表される構造を有するポリウレタン樹脂である。

【0065】



【0066】

(式中、 L^1 は置換基を有していてもよい2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示す。必要に応じ、 L^1 中はイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエステル、ウレタン、アミド、ウレイド基を有していてもよい。)

【0067】

前記一般式(13)で示されるジイソシアネート化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

すなわち、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートの二量体、2,6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等のような脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサンの2,4(または2,6)ジイソシアネート、1,3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等のような脂環族ジイソシアネート化合物；1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のようなジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物等が挙げられる。

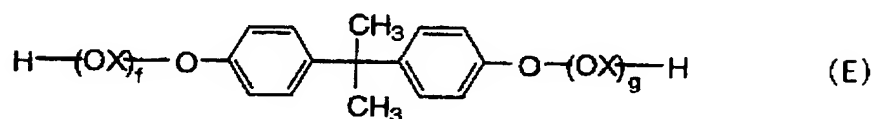
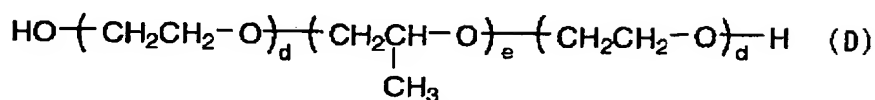
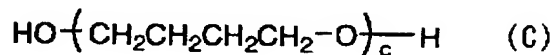
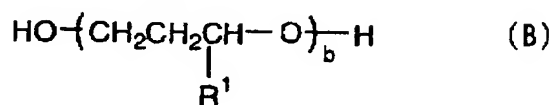
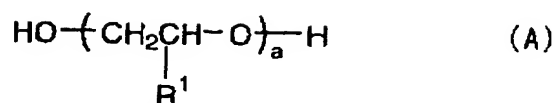
【0068】

ジオール化合物としては、広くは、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物等が挙げられる。

ポリエーテルジオール化合物としては、式(A)、(B)、(C)、(D)、(E)で表される化合物、及び、末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム共重合体が挙げられる。

【0069】

【化10】



【0070】

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、Xは、以下の基を表す。)

【0071】

【化11】



【0072】

a, b, c, d, e, f, gはそれぞれ2以上の整数を示し、好ましくは2～100の整数である。)

【0073】

式(A)、(B)で表されるポリエーテルジオール化合物としては具体的には以下に示すものが挙げられる。

【0074】

すなわち、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレン

グリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ジ-1, 2-プロピレングリコール、トリ-1, 2-プロピレングリコール、テトラ-1, 2-プロピレングリコール、ヘキサ-1, 2-プロピレングリコール、ジ-1, 3-プロピレングリコール、トリ-1, 3-プロピレングリコール、テトラ-1, 3-プロピレングリコール、ジ-1, 3-ブチレングリコール、トリ-1, 3-ブチレングリコール、ヘキサ-1, 3-ブチレングリコール、重量平均分子量1000のポリエチレングリコール、重量平均分子量1500のポリエチレングリコール、重量平均分子量2000のポリエチレングリコール、重量平均分子量3000のポリエチレングリコール、重量平均分子量7500のポリエチレングリコール、重量平均分子量400のポリプロピレングリコール、重量平均分子量700のポリプロピレングリコール、重量平均分子量1000のポリプロピレングリコール、重量平均分子量2000のポリプロピレングリコール、重量平均分子量3000のポリプロピレングリコール、重量平均分子量4000のポリプロピレングリコール等。

【0075】

式(C)で示されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

三洋化成工業(株)製PTMG650, PTMG1000, PTMG2000, PTMG3000等。

式(D)で示されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

三洋化成工業(株)製ニューポールPE-61, ニューポールPE-62, ニューポールPE-64, ニューポールPE-68, ニューポールPE-71, ニューポールPE-74, ニューポールPE-75, ニューポールPE-78, ニューポールPE-108, ニューポールPE-128, ニューポールPE-61等。

【0076】

式(E)で示されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に

示すものが挙げられる。

三洋化成工業（株）製ニューポールBPE-20、ニューポールBPE-20F、ニューポールBPE-20NK、ニューポールBPE-20T、ニューポールBPE-20G、ニューポールBPE-40、ニューポールBPE-60、ニューポールBPE-100、ニューポールBPE-180、ニューポールBPE-2P、ニューポールBPE-23P、ニューポールBPE-3P、ニューポールBPE-5P等。

【0077】

末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム共重合体としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

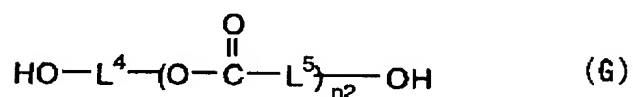
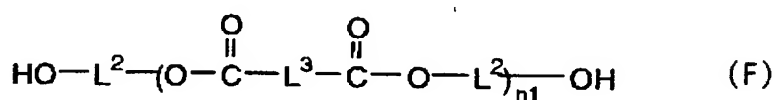
三洋化成工業（株）製ニューポール50HB-100、ニューポール50HB-260、ニューポール50HB-400、ニューポール50HB-660、ニューポール50HB-2000、ニューポール50HB-5100等。

【0078】

ポリエステルジオール化合物としては、式（F）、（G）で表される化合物が挙げられる。

【0079】

【化12】



【0080】

（式中、 L^2 、 L^3 および L^4 はそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示し、 L^5 は2価の脂肪族炭化水素基を示す。好ましくは、 L^2 、 L^3 、 L^4 はそれぞれアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を示し、 L^5 はアルキレン基を示す。また L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、

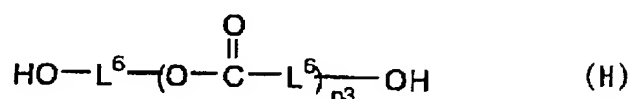
エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基またはハロゲン原子等が存在していてもよい。 n_1 、 n_2 はそれぞれ2以上の整数であり、好ましくは2～100の整数を示す。)

【0081】

ポリカーボネートジオール化合物としては、式(H)で表される化合物がある。

【0082】

【化13】



【0083】

(式中、 L^6 はそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示す。好ましくは、 L^6 はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を示す。また L^6 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基またはハロゲン原子等が存在していてもよい。 n_3 は2以上の整数であり、好ましくは2～100の整数を示す。)

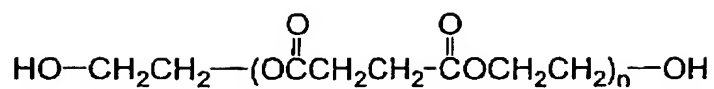
【0084】

式(F)、(G)または(H)で示されるジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。具体例中の n は2以上の整数である。

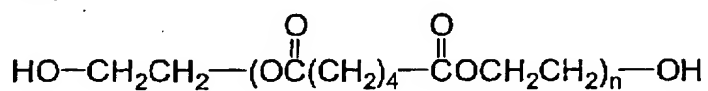
【0085】

【化 14】

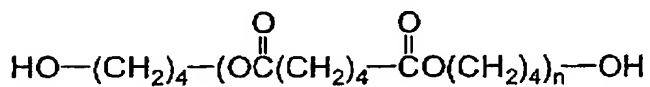
(No. 1)



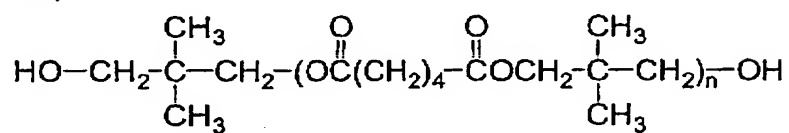
(No. 2)



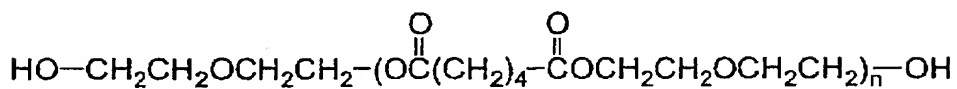
(No. 3)



(No. 4)



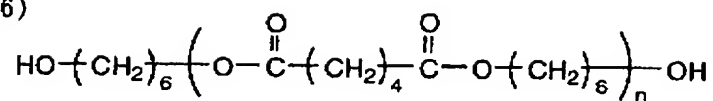
(No. 5)



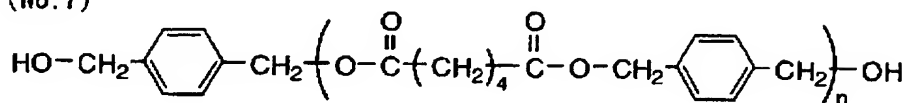
【 0 0 8 6 】

【化15】

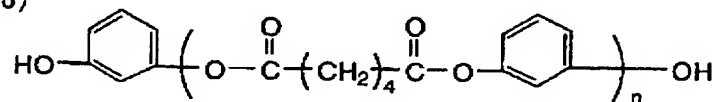
(No.6)



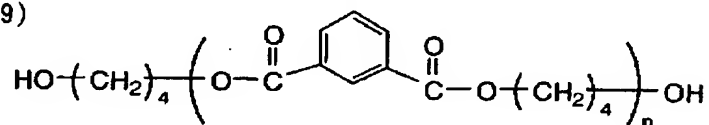
(No.7)



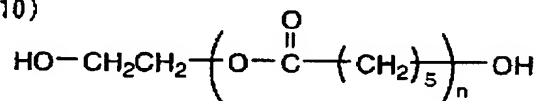
(No.8)



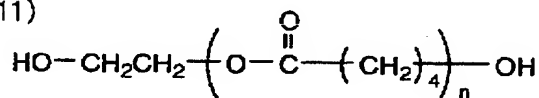
(No.9)



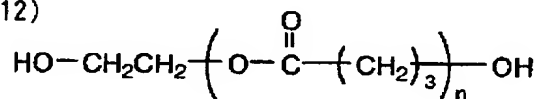
(No.10)



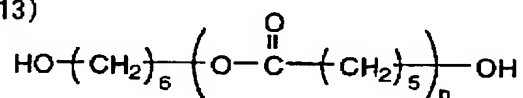
(No.11)



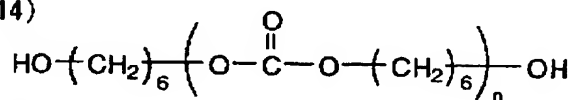
(No.12)



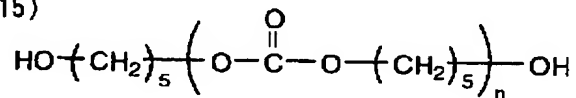
(No.13)



(No.14)



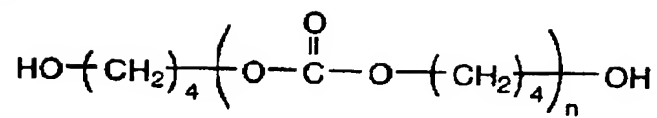
(No.15)



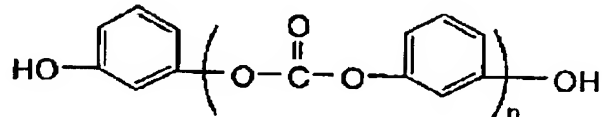
【0087】

【化 16】

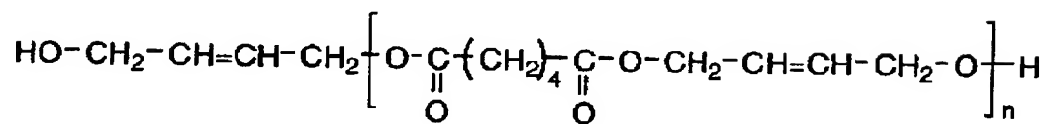
(No. 16)



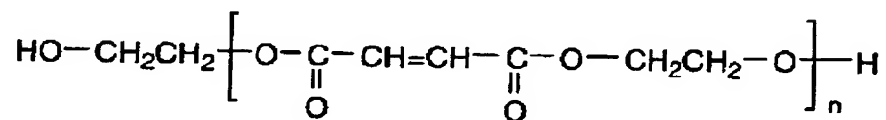
(No. 17)



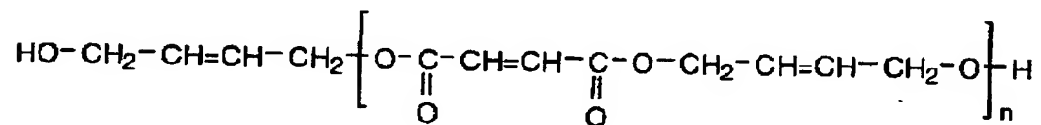
(No. 18)



(No. 19)



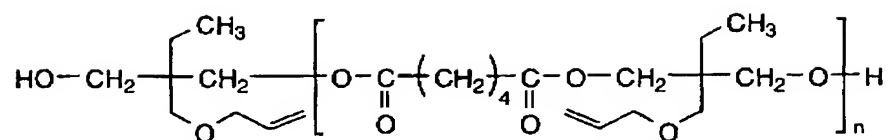
(No. 20)



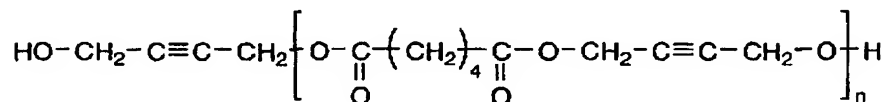
【0088】

【化 17】

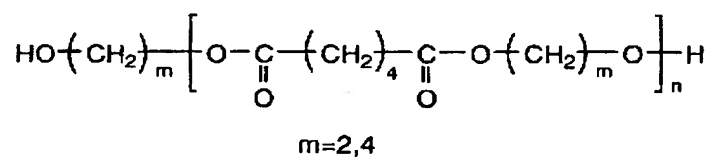
(No. 21)



(No. 22)



(No. 23)

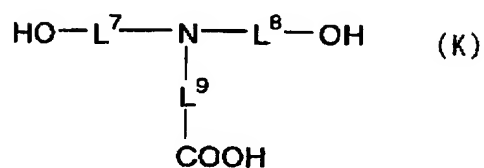
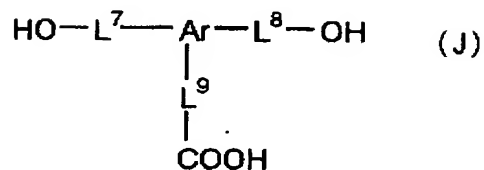
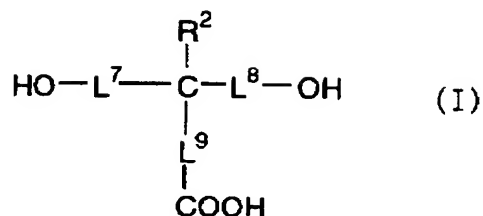


【0089】

本発明の感光性平版印刷版の光重合性感光層に含有されるウレタンバインダー（ポリウレタン樹脂ともいう）は、より好ましくは、さらにカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂である。好適に使用されるポリウレタン樹脂は、式（I）、（J）、（K）のジオール化合物の少なくとも1種で表される構造単位および／または、テトラカルボン酸2無水物をジオール化合物で開環させた化合物から由来される構造単位を有するポリウレタン樹脂である。

【0090】

【化18】



【0091】

R^2 は水素原子、置換基（例えば、シアノ、ニトロ、ハロゲン原子、（ $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ ）、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOR}^3$ 、 $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{NHCONHR}^3$ 、 $-\text{NHCOOR}^3$ 、 $-\text{NHCOR}^3$ 、 $-\text{OCONHR}^3$ （ここで、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～15のアラルキル基を示す。）などの各基が含まれる。）を有していてもよいアルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ基を示し、好ましくは水素原子、炭素数1～8個のアルキル、炭素数6～15個のアリール基を示す。 L^7 、 L^8 、 L^9 はそれぞれ同一でも相違していてもよく、単結合、置換基（例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。）を有していてもよい2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示し、好ましくは炭素数1～20個のアルキレン基、炭素数6～15個のアリーレン基、さらに好ましくは炭素数1～8個のアルキレン基を示す。また必要に応じ、 L^7 、 L^8 、 L^9 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、エーテル基を有していてもよい。なお R^2 、 L^7 、 L^8 、 L^9 のうちの2または3個で

環を形成してもよい。

【0092】

Ar は置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素基を示し、好ましくは炭素数 6 ～ 15 個の芳香族基を示す。

式 (I)、(J) または (K) で示されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

【0093】

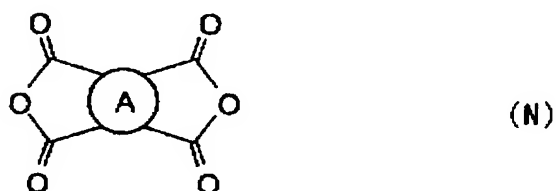
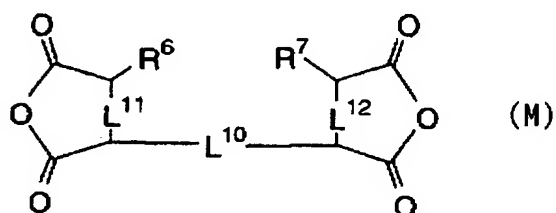
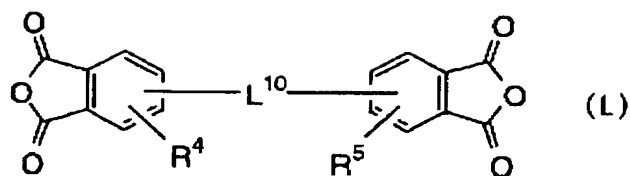
すなわち、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N, N-ジヒドロキシエチルグリシン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシープロピオンアミド等が挙げられる。

【0094】

本発明において、ポリウレタン樹脂の合成に用いられる好ましいテトラカルボン酸 2 無水物としては、式 (L)、(M)、(N) で示されるものが挙げられる。

【0095】

【化 19】



【0096】

式中、 L^{10} は単結合、置換基（例えばアルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノ、エステル、アミドの各基が好ましい。）を有していてもよい二価の脂肪族または芳香族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を示し、好ましくは単結合、炭素数1～15個の二価の脂肪族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を示す。 R^4 、 R^5 は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、またはハロゲノ基を示し、好ましくは、水素原子、炭素数1～8個のアルキル、炭素数6～15個のアリール、炭素数1～8個のアルコキシまたはハロゲノ基を示す。また L^{10} 、 R^4 、 R^5 のうちの2つが結合して環を形成してもよい。 R^6 、 R^7 は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル、アラルキル、アリールまたはハロゲノ基を示し、好ましくは水素原子、炭素数1～8個のアルキル、または炭素数6～15個のアリール基を示す。また L^{10} 、 R^6 、 R^7 のうちの2つが結合して環を形成してもよい。 L^{11} 、 L^{12} は同一でも相違していてもよく、単結合、二重結合、または二価の脂肪族炭化水素基を示し、好ましくは単結合

、二重結合、またはメチレン基を示す。Aは単核または多核の芳香環を示す。好ましくは炭素数6～18個の芳香環を示す。

【0097】

式(L)、(M)または(N)で示される化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

すなわち、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-スルホニルジフタル酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、4, 4'-[3, 3'-(アルキルホスホリルジフェニレン)-ビス(イミノカルボニル)]ジフタル酸二無水物、ヒドロキノンジアセテートとトリメット酸無水物の付加体、ジアセチルジアミンとトリメット酸無水物の付加体などの芳香族テトラカルボン酸二無水物；5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物(大日本インキ化学工業(株)製、エピクロンB-4400)、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物などの脂環族テトラカルボン酸二無水物；1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0098】

これらのテトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環された化合物から由来する構造単位をポリウレタン樹脂中に導入する方法としては、例えば以下の方法がある。

a) テトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させて得られたアルコール末端の化合物と、ジイソシアネート化合物とを反応させる方法。

b) ジイソシアネート化合物をジオール化合物過剰の条件下で反応させ得られたアルコール末端のウレタン化合物と、テトラカルボン酸二無水物とを反応させ

る方法。

【0099】

またこのとき使用されるジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

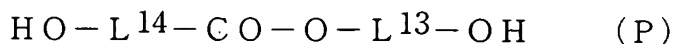
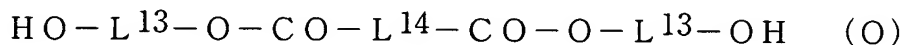
すなわち、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ビス-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、p-キシリレングリコール、ジヒドロキシエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-2, 4-トリレンジカルバメート、2, 4-トリレン-ビス(2-ヒドロキシエチルカルバミド)、ビス(2-ヒドロキシエチル)-m-キシリレンジカルバメート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート等が挙げられる。

【0100】

また更に、カルボキシル基を有せず、イソシアネートと反応しない他の置換基を有してもよい、その他のジオール化合物を併用することもできる。

このようなジオール化合物としては、以下に示すものが含まれる。

【0101】



【0102】

(式中、L¹³、L¹⁴はそれぞれ同一でも相違していてもよく、置換基(例えば、

アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、ハロゲン原子（ $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ ）、などの各基が含まれる。）を有していてもよい 2 価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を示す。必要に応じ、 L^{13} 、 L^{14} 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド基などを有していてもよい。なお L^{13} 、 L^{14} で環を形成してもよい。）

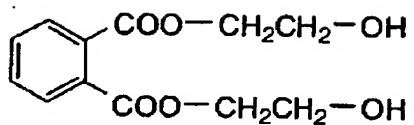
【0 1 0 3】

また上記式 (O) または (P) で示される化合物の具体例としては以下に示すものが含まれる。

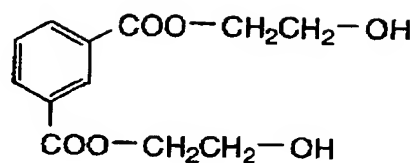
【0 1 0 4】

【化 20】

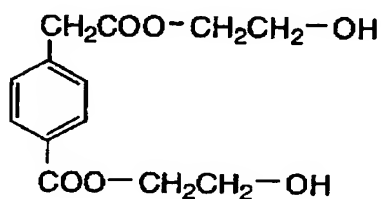
(No. 24)



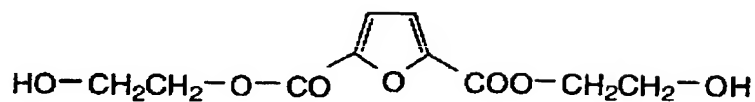
(No. 25)



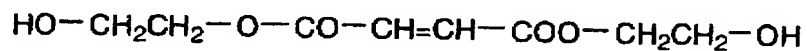
(No. 26)



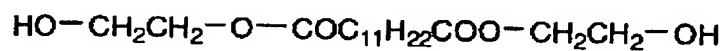
(No. 27)



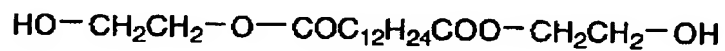
(No. 28)



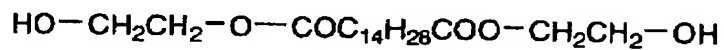
(No. 29)



(No. 30)



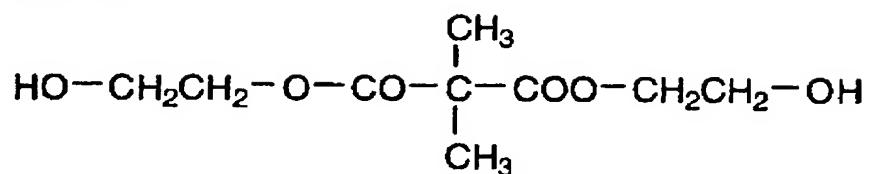
(No. 31)



【0105】

【化 21】

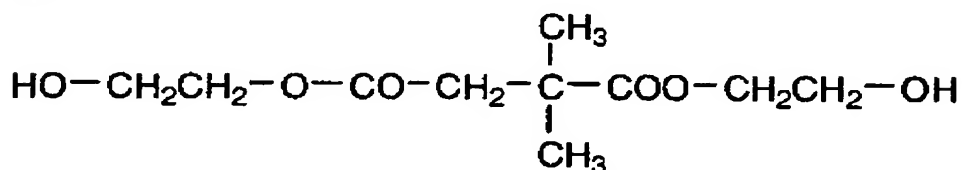
(No. 32)



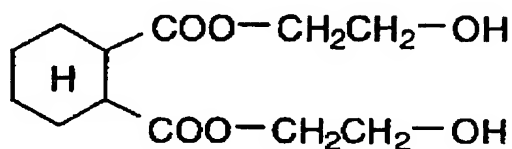
(No. 33)



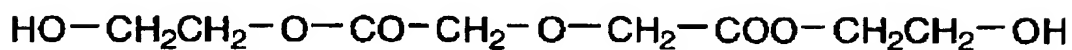
(No. 34)



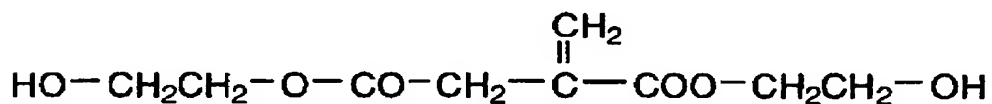
(No. 35)



(No. 36)



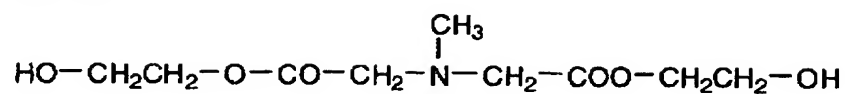
(No. 37)



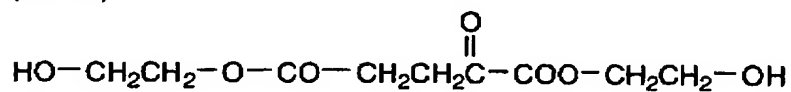
【0106】

【化 22】

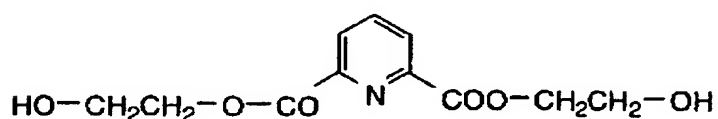
(No. 38)



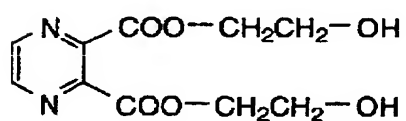
(No. 39)



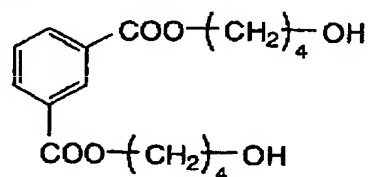
(No. 40)



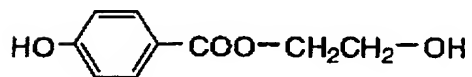
(No. 41)



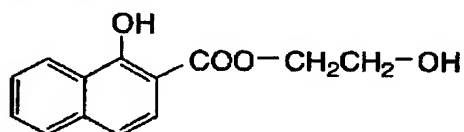
(No. 42)



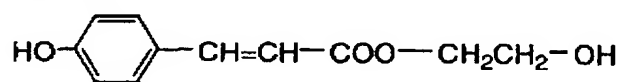
(No. 43)



(No. 44)



(No. 45)



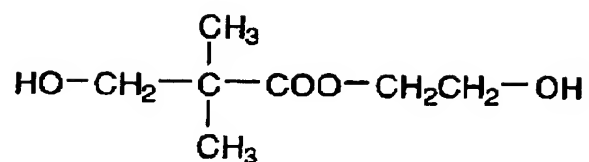
(No. 46)



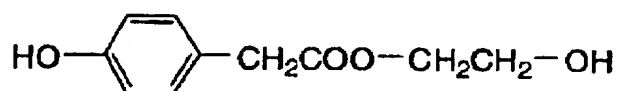
【0107】

【化 23】

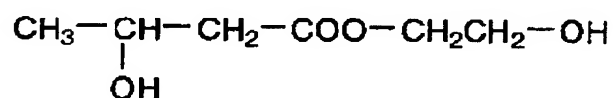
(No. 47)



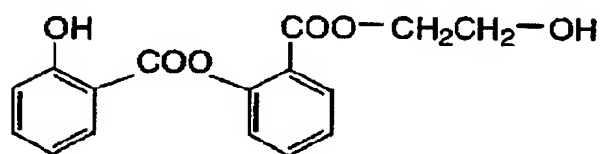
(No. 48)



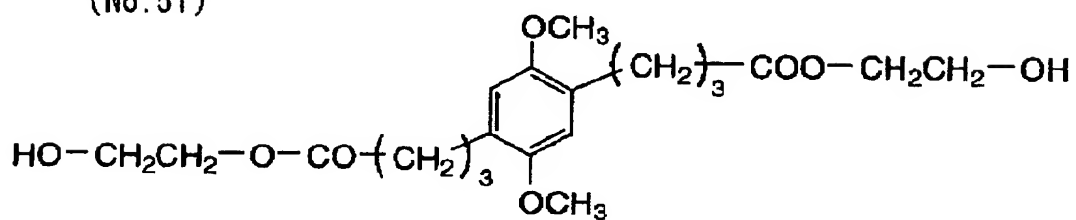
(No. 49)



(No. 50)



(No. 51)

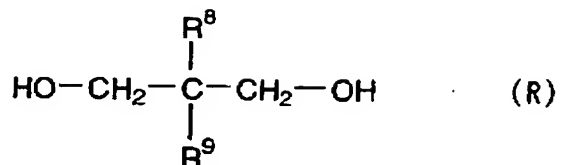


【0108】

また、下記に示すジオール化合物も好適に使用できる。

【0109】

【化 2 4】



【0 1 1 0】

(式中、 R^8 、 R^9 はそれぞれ同一でも異なってもよく、置換基を有してもよいアルキル基であり、 c は2以上の整数を示し、好ましくは2～100の整数である。)

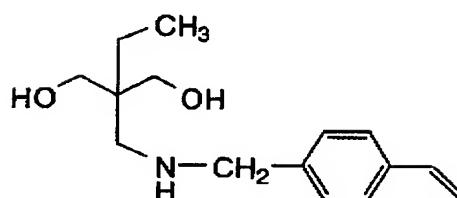
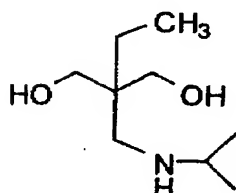
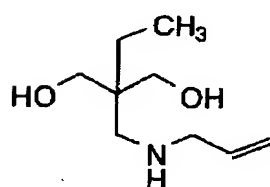
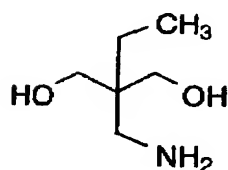
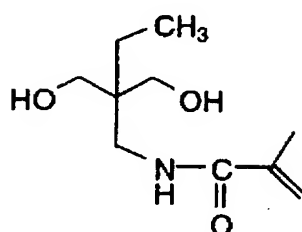
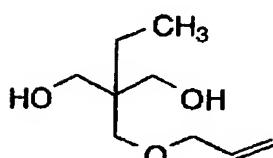
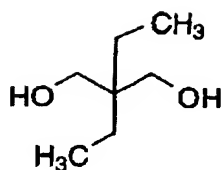
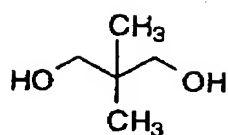
【0 1 1 1】

式(Q)、(R)で示されるジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

すなわち、式(Q)としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール等、式(R)としては、下記に示す化合物等、

【0 1 1 2】

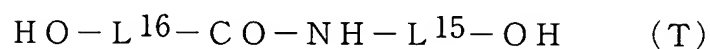
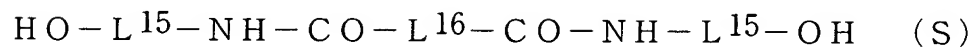
【化 25】



【0113】

また、下記に示すジオール化合物も好適に使用できる。

【0114】



【0115】

(式中、 L^{15} 、 L^{16} はそれぞれ同一でも相違していてもよく、置換基(例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、ハロゲン原子($-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$)、などの各基が含まれる。)を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を示す。必要に応じ

、L 15、L 16中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド基などを有していてもよい。なおL 15、L 16で環を形成してもよい。)

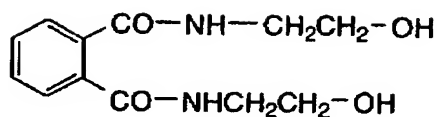
【0 1 1 6】

また式 (S) または (T) で示される化合物の具体例としては以下に示すものが含まれる。

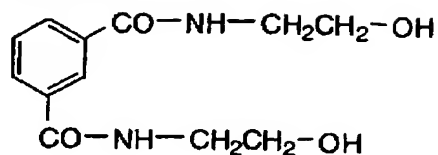
【0 1 1 7】

【化 26】

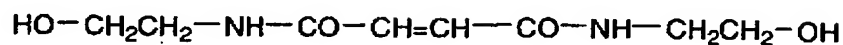
(No. 52)



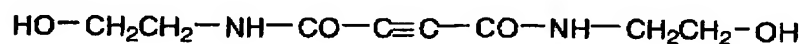
(No. 53)



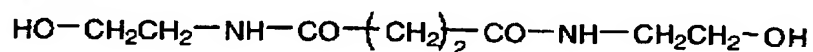
(No. 54)



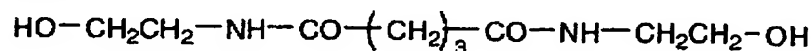
(No. 55)



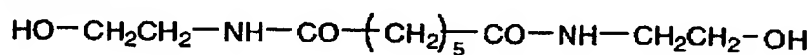
(No. 56)



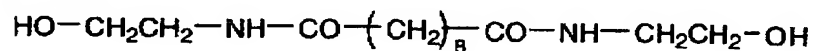
(No. 57)



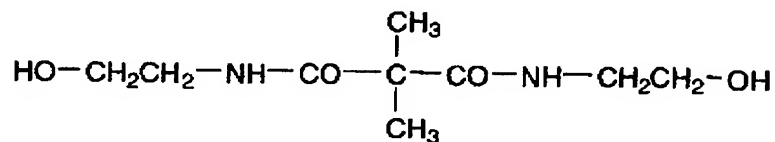
(No. 58)



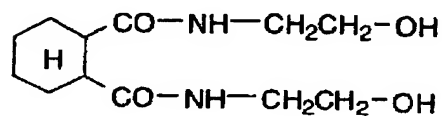
(No. 59)



(No. 60)

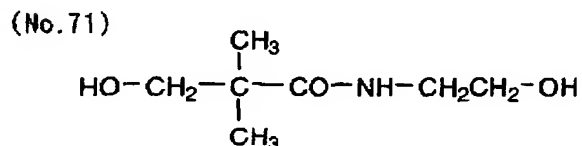
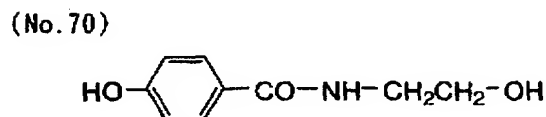
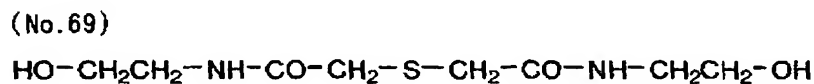
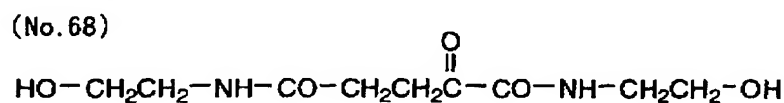
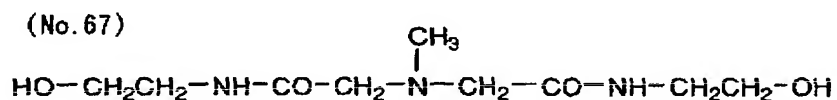
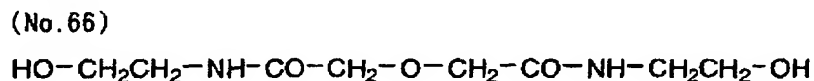
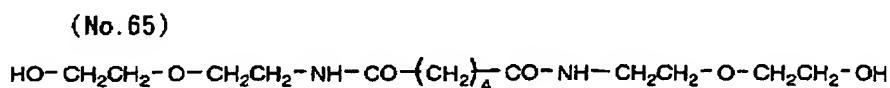
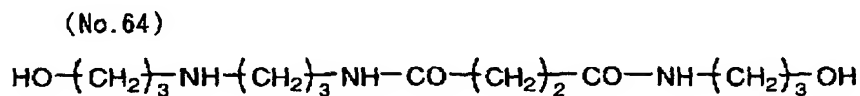
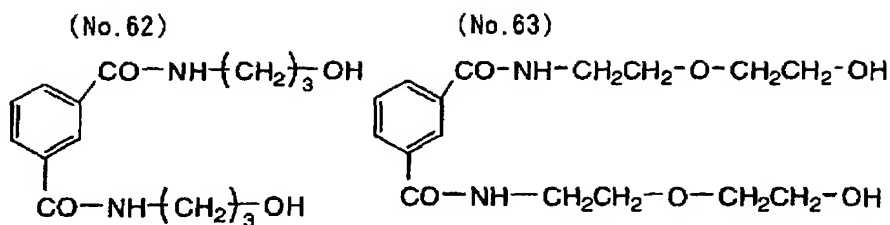


(No. 61)



【0118】

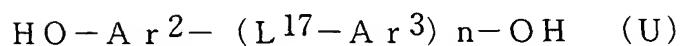
【化 27】

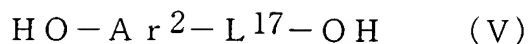


【0119】

さらに、下記に示すジオール化合物も好適に使用できる。

【0120】





【0121】

(式中、 L^{17} は置換基(例えば、アルキル、アラルキル、アリアル、アルコキシ、アリーロキシ、ハロゲノの各基が好ましい。)を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基を示す。必要に応じ、 L^{17} 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエステル、ウレタン、アミド、ウレイド基を有していてもよい。 Ar^2 、 Ar^3 は同一でも相違していてもよく、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基を示し、好ましくは炭素数6～15個の芳香族基を示す。 n は0～10の整数を示す。)

【0122】

また上記式(U)または(V)で示されるジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

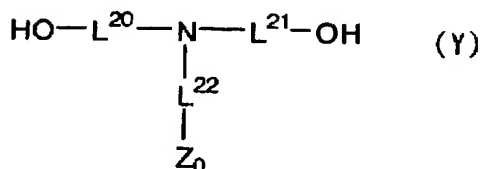
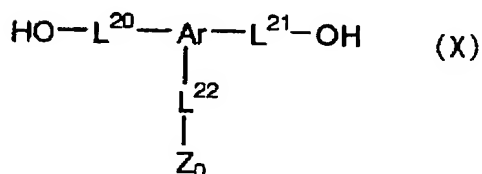
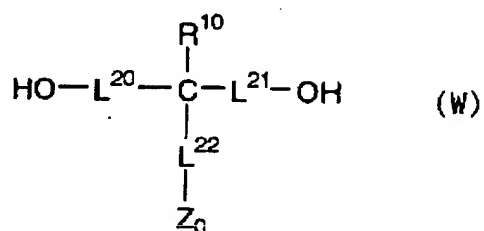
すなわち、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、4-メチルカテコール、4-*t*-ブチルカテコール、4-アセチルカテコール、3-メトキシカテコール、4-フェニルカテコール、4-メチルレゾルシン、4-エチルレゾルシン、4-*t*-ブチルレゾルシン、4-ヘキシルレゾルシン、4-クロロレゾルシン、4-ベンジルレゾルシン、4-アセチルレゾルシン、4-カルボメトキシレゾルシン、2-メチルレゾルシン、5-メチルレゾルシン、*t*-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-*t*-アミルハイドロキノン、テトラメチルハイドロキノン、テトラクロロハイドロキノン、メチルカルボアミノハイドロキノン、メチルウレイドハイドロキノン、メチルチオハイドロキノン、ベンゾノルボルネン-3, 6-ジオール、ビスフェノールA、ブスフェノールS、3, 3'-ジクロロビスフェノールS、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-チオジフェノール、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 4-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 4-ビス(2-(*p*-ヒドロキシフェニル)プロピル)ベンゼン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチルアミン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシアントラキノ

ン、2-ヒドロキシベンジルアルコール、4-ヒドロキシベンジルアルコール、2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルベンジルアルコール、4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルベンジルアルコール、4-ヒドロキシフェネチルアルコール、2-ヒドロキシエチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-ヒドロキシエチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート、レゾルシンモノ-2-ヒドロキシエチルエーテル等が挙げられる。

下記に示すジオール化合物も好適に使用できる。

【0123】

【化28】



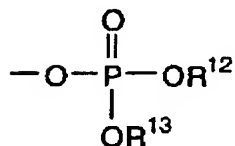
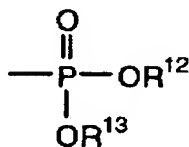
【0124】

(式中、 R^{10} は水素原子、置換基(例えば、シアノ、ニトロ、ハロゲン原子($-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$)、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{OR}^{11}$ 、 $-\text{NHCONHR}^{11}$ 、 $-\text{NHCOOR}^{11}$ 、 $-\text{NHCOR}^{11}$ 、 $-\text{OCONHR}^{11}$ 、 $-\text{CONHR}^{11}$ (ここで、 R^{11} は炭素数1~10のアルキル基、炭素数7~15のアラルキル基を示す。))などの各基が含まれる。)を有していてもよいアルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ基を示し、好ましくは水素原子

、炭素数 1～8 個のアルキル基、炭素数 6～15 個のアリール基を示す。L²⁰、L²¹、L²³はそれぞれ同一でも相違していてもよく、単結合、置換基（例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲンの各基が好ましい。）を有していてもよい 2 価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示し、好ましくは炭素数 1～20 個のアルキレン基、炭素数 6～15 個のアリーレン基、さらに好ましくは炭素数 1～8 個のアルキレン基を示す。必要に応じて、L²⁰、L²¹、L²³中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、エーテル基を有していてもよい。なお、R¹⁰、L²⁰、L²¹、L²³のうちの 2 または 3 個で環を形成してもよい。A_rは置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素基を示し、好ましくは炭素数 6～15 個の芳香族基を示す。Z₀は下記の基を示す。

【0125】

【化 29】



【0126】

（ここで、R¹²、R¹³はそれぞれ同一でも相違していてもよく、水素原子、ナトリウム、カリウム、アルキル基、アリール基を示し、好ましくは水素原子、炭素原子 1～8 個のアルキル基、炭素数 6～15 個のアリール基を示す。））

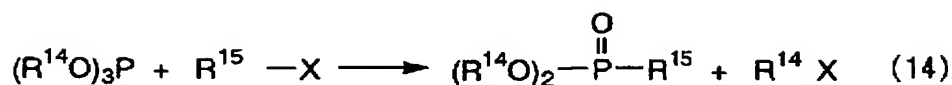
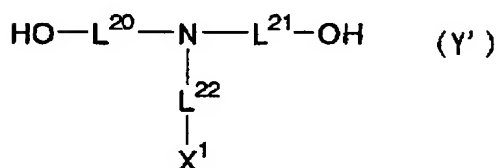
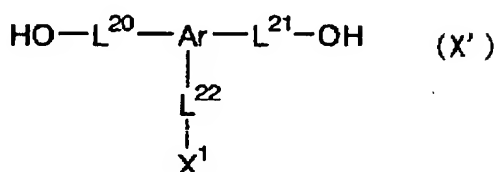
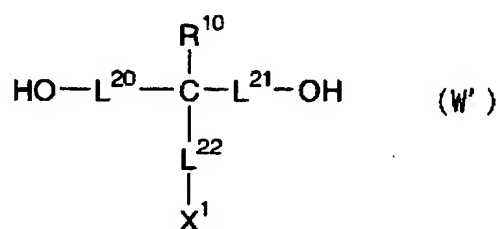
【0127】

前記式（W）、（X）または（Y）で示されるホスホン酸、リン酸および／またはこれらのエステル基を有するジオール化合物は、例えば以下に示す方法により合成される。

以下の一般式 (W')、(X')、(Y') で示されるハロゲン化合物のヒドロキシ基を必要に応じて保護した後、式 (14) で表される Michaelis-Arbuzov 反応によりホスホネートエステル化し、さらに必要により臭化水素等により加水分解することにより合成が行われる。

【0128】

【化30】



【0129】

(式中、R¹⁰、L²⁰、L²¹、L²²およびArは式 (W)、(X)、(Y) の場合と同義である。R¹⁴はアルキル基、アリール基を示し、好ましくは炭素数1～8個のアルキル基、炭素数6～15個のアリール基を示す。R¹⁵は式 (W')、(X')、(Y') のX¹を除いた残基であり、X¹はハロゲン原子、好ましくはCl、Br、Iを示す。)

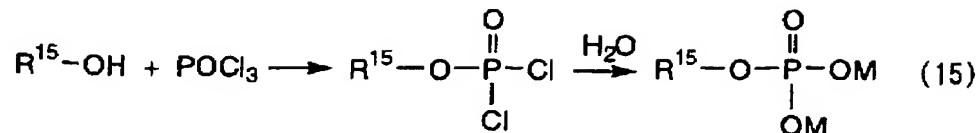
【0130】

また、式 (15) で表されるオキシ塩化リンとの反応後、加水分解させる方法

により合成が行われる。

【0131】

【化31】



【0132】

式中、 R^{15} は式(14)の場合と同義であり、Mは水素原子、ナトリウムまたはカリウムを示す。

【0133】

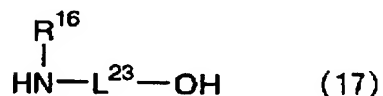
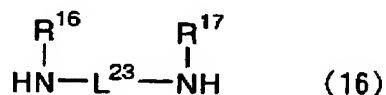
本発明のポリウレタン樹脂がホスホン酸基を有する場合、前記一般式(13)で示されるジイソシアネート化合物と、前記式(W)、(X)または(Y)で示されるホスホン酸エステル基を有するジオール化合物を反応させ、ポリウレタン樹脂化した後、臭化水素等により加水分解することで合成してもよい。

【0134】

さらに、下記に示すアミノ基含有化合物(16)、(17)も、ジオール化合物と同様、一般式(13)で表されるジイソシアネート化合物と反応させ、ウレア構造を形成してポリウレタン樹脂の構造に組み込まれてもよい。

【0135】

【化32】



【0136】

(式中、 R^{16} 、 R^{17} はそれぞれ同一でも相違していてもよく、水素原子、置換基

(例えばアルコキシ、ハロゲン原子 (—F、—Cl、—Br、—I)、エステル、カルボキシル基などの各基が含まれる。) を有していてもよいアルキル、アラルキル、アリール基を示し、好ましくは水素原子、置換基としてカルボキシル基を有していてもよい炭素数 1～8 個のアルキル、炭素数 6～15 個のアリール基を示す。L²³は置換基 (例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、ハロゲン原子 (—F、—Cl、—Br、—I)、カルボキシル基などの各基が含まれる。) を有していてもよい 2 価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を示す。必要に応じ、L²³中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド基などを有していてもよい。なお R¹⁶、L²³、R¹⁷のうちの 2 個で環を形成してもよい。

【0137】

また一般式 (16)、(17) で示される化合物の具体例としては、以下に示すものが含まれる。

すなわち、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、プロパン-1, 2-ジアミン、ビス (3-アミノプロピル) メチルアミン、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルシロキサン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、N- (2-アミノエチル) ピペラジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、リジン、L-シスチン、イソホロンジアミン等のような脂肪族ジアミン化合物；o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、ベンジジン、o-ジトルイジン、o-ジアニシジン、4-ニトロ-m-フェニレンジアミン、2, 5-ジメトキシ-p-フェニレンジアミン、ビス- (4-アミノフェニル) スルホン、4-カルボキシ-o-フェニレンジアミン、3-カルボキシ-m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、1, 8-ナフタレンジアミン等のような芳香族ジアミン化合物；2-アミノイミダゾール、3-アミノトリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、4-アミ

ノピラゾール、2-アミノベンズイミダゾール、2-アミノ-5-カルボキシトリアゾール、2, 4-ジアミノ-6-メチル-S-トリアジン、2, 6-ジアミノピリジン、L-ヒスチジン、DL-トリプトファン、アデニン等のような複素環アミン化合物；エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノール、1-アミノ-3-プロパノール、2-アミノエトキシエタノール、2-アミノチオエトキシエタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、o-アミノフェノール、4-メチル-2-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、4-メトキシ-3-アミノフェノール、4-ヒドロキシベンジルアミン、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノサリチル酸、4-ヒドロキシ-N-フェニルグリシン、2-アミノベンジルアルコール、4-アミノフェネチルアルコール、2-カルボキシ-5-アミノ-1-ナフトール、L-チロシン等のようなアミノアルコールまたはアミノフェノール化合物。

【0138】

ウレタン系バインダーは上記イソシアネート化合物およびジオール化合物を非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知の触媒を添加し、加熱することにより合成される。使用するジイソシアネートおよびジオール化合物のモル比は好ましくは0.8:1~1.2:1である。

【0139】

該ウレタン系バインダーは、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、またはポリカーボネートジオール化合物の少なくとも1種との反応生成物で表される構造を有するポリウレタン樹脂であることが好ましく、それらのポリウレタン樹脂中の含有量として、好ましくは、1~80重量パーセントであり、より好ましくは、5~60重量パーセントである。

該ウレタン系バインダーは、カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂であることが好ましく、その含有量は、カルボキシル基が0.4 meq/g以上含まれていることが好ましく、より好ましくは、0.4~3.5 meq/gの範囲である。

該ウレタン系バインダーの分子量は、好ましくは重量平均で1000以上であ

り、より好ましくは、10000～30万の範囲である。

【0140】

本発明で使用されるバインダーポリマーは単独で用いても混合して用いてもよい。これらポリマーは、感光層塗布液の全固形分に対し20～95質量%、好ましくは30～90質量%の割合で感光層中に添加される。添加量が20質量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95質量%を越える場合は、画像形成されない。

またラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機ポリマーは、重量比で1/9～7/3の範囲とするのが好ましい。

なお、本発明において特に好ましく用いられる前記ウレタン系バインダーは、前記特定ラジカル発生剤に対して2～5倍量（質量）の割合で併用されることが好ましい。

【0141】

[感光層のその他の成分]

本発明では、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

【0142】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、感光層塗布液全固形分に対し、0.0

1～10質量%の割合である。

【0143】

また、本発明においては、感光層塗布液の調製中あるいは保存中においてラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約0.01質量%～約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1質量%～約10質量%が好ましい。

【0144】

また、本発明における感光層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0145】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0146】

両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられ

る。

【0147】

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0148】

その他、目的に応じて密着向上剤、現像改良剤、紫外線吸収剤、スベリ剤等の添加剤を好適に配合することができる。

【0149】

さらに、本発明に係る感光層塗布液中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0150】

本発明の感光性組成物を用いて平版印刷版原版を製造するには、通常、感光層塗布液に必要な上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布すればよい。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量%である。

【0151】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に0.5～5.0 g/m²

が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録の機能を果たす感光層の皮膜特性は低下する。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0152】

本発明に係る感光層塗布液には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光層の材料固形分中0.01～1質量%、さらに好ましくは0.05～0.5質量%である。

【0153】

[支持体]

本発明の感光性組成物を用いたネガ型画像記録材料は、前記感光性組成物を用いた記録層を支持体上に塗布して形成される。ここで用い得る支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が例示される。

好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられる。

【0154】

本発明の感光性組成物を用いた画像記録材料を平版印刷版原版として使用する場合、用いる支持体としては、軽量で表面処理性、加工性、耐食性に優れたアルミニウム板を使用することが好ましい。この目的に供されるアルミニウム材質としては、JIS 1050材、JIS 1100材、JIS 1070材、A1

-Mg系合金、Al-Mn系合金、Al-Mn-Mg系合金、Al-Zr系合金、Al-Mg-Si系合金などが挙げられる。

【0155】

好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む前記の如き合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。アルミニウム板としては、純アルミニウムが好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように、アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。前記アルミニウム板の厚みとしては、およそ0.1~0.6mm程度が好ましく、0.15~0.4mmがより好ましく、0.2~0.3mmが特に好ましい。

【0156】

前記アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。

【0157】

このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。陽極酸化による、陽極酸化皮膜の量は、 1.0 g/m^2 以上が好ましい。陽極酸化皮膜の量が、 1.0 g/m^2 未満の場合には、耐刷性が不十分であったり、平版印刷版として用いた場合には、非画像部に傷が付き

易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなることがある。前記陽極酸化処理を施された後、前記アルミニウムの表面は、必要に応じて親水化処理が施される。

【0158】

また、このようなアルミニウム支持体は陽極酸化処理後に有機酸またはその塩による処理または、感光層塗布の下塗り層を適用して用いることができる。

【0159】

なお支持体と感光層との密着性を高めるための中間層を設けてもよい。密着性の向上のためには、一般に中間層は、ジアゾ樹脂や、例えばアルミニウムに吸着するリン酸化合物等からなっている。中間層の厚さは任意であり、露光した時に、上層の感光層と均一な結合形成反応を行い得る厚みでなければならない。通常、乾燥固体で約 $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の塗布割合がよく、 $5 \sim 40 \text{ mg/m}^2$ が特に良好である。中間層中におけるジアゾ樹脂の使用割合は、 $30 \sim 100\%$ 、好ましくは $60 \sim 100\%$ である。

【0160】

支持体表面に以上のような処理或いは、下塗りなどが施された後、支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。

【0161】

平版印刷版用支持体として好ましい特性としては、中心線平均粗さで $0.10 \sim 1.2 \mu\text{m}$ である。 $0.10 \mu\text{m}$ より低いと感光層と密着性が低下し、著しい耐刷の低下を生じてしまう。 $1.2 \mu\text{m}$ より大きい場合、印刷時の汚れ性が悪化してしまう。さらに支持体の色濃度としては、反射濃度値として $0.15 \sim 0.65$ であり、 0.15 より白い場合、画像露光時のハレーションが強すぎ画像形成に支障をきたしてしまい、 0.65 より黒い場合、現像後の検版作業において画像が見難く、著しく検版性が悪いものになってしまう。

【0162】

以上のようにして、所定の処理を行って得られた支持体上に、先に述べた感光層さらには、表面保護層、バックコート層等の他の任意の層を形成することで、本発明の感光性組成物を用いたネガ型画像記録層（以下、適宜、感光層と称する）を有する平版印刷版原版を得ることができる。本発明に係るこの平版印刷版原版は、赤外線レーザにより画像記録を行われる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。

本発明においては、波長 7 6 0 n m から 1 2 0 0 n m の赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。レーザの出力は 1 0 0 m W 以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザデバイスを用いることが好ましい。また、1画素あたりの露光時間は 2 0 μ 秒以内であることが好ましい。記録材料に照射されるエネルギーは 1 0 ~ 3 0 0 m J / c m² であることが好ましい。露光のエネルギーが低すぎると画像記録層の硬化が十分に進行せず、本発明の規定する不溶化率を達成しえないことがある。また、露光のエネルギーが高すぎると画像記録層がレーザーアブレーションされ、画像が損傷することがある。

【 0 1 6 3 】

本発明における露光は光源の光ビームをオーバーラップさせて露光することができる。オーバーラップとは副走査ピッチ幅がビーム径より小さいことをいう。オーバーラップは、例えばビーム径をビーム強度の半値幅（FWHM）で表わしたとき、FWHM / 副走査ピッチ幅（オーバーラップ係数）で定量的に表現することができる。本発明ではこのオーバーラップ係数が 0 . 1 以上であることが好ましい。

【 0 1 6 4 】

本発明に使用する露光装置の光源の走査方式は特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。

【 0 1 6 5 】

本発明に係る画像記録材料を適用した平版印刷版の現像、製版に用いられる現

像液及び補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。

例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0166】

これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号公報に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0167】

自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤があげられる。更に現像液及び補充液には必要に応じて、ヒドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウ

ム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合は、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0168】

自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。本発明の方法によれば、経時的な炭酸ガスによる現像性の低下や現像液に起因する耐刷性の低下の懸念がないため、これらの自動現像機のいずれにも本発明の方法を好適に適用することができる。

【0169】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版とした場合にはバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【0170】

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又は

スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ (乾燥重量) が適当である。

【0171】

整面液が塗布された平版印刷版は、必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で $1 \sim 20$ 分の範囲が好ましい。

【0172】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

【0173】

本発明の感光性組成物を画像記録層に用いた平版印刷版は、オフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0174】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例 1～5、比較例 1、2)

[支持体の作成]

<アルミニウム板>

Si: 0.06 質量%、Fe: 0.30 質量%、Cu: 0.001 質量%、Mn: 0.001 質量%、Mg: 0.001 質量%、Zn: 0.001 質量%、Ti: 0.03 質量% を含有し、残部は Al と不可避不純物のアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ 500 mm 、幅 1200 mm の鋳塊を DC 鋳造法で作成した。表面を平均 10 mm の厚さで面削機

により削り取った後、550℃で、約5時間均熱保持し、温度400℃に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ2.7mmの圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を500℃で行った後、冷間圧延で、厚さ0.24mmに仕上げ、JIS 1050材のアルミニウム板を得た。このアルミニウム板を幅1030mmにした後、以下に示す表面処理に供した。

【0175】

<表面処理>

表面処理は、以下の(a)～(j)の各種処理を連続的に行うことにより行った。なお、各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行った。

【0176】

(a) 機械的粗面化処理

図1に示したような装置を使って、比重1.12の研磨剤(パミス)と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的粗面化処理を行った。図1において、1はアルミニウム板、2および4はローラ状ブラシ、3は研磨スラリー液、5、6、7および8は支持ローラである。研磨剤の平均粒径は30 μ m、最大粒径は100 μ mであった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長は45mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシは ϕ 300mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ(ϕ 200mm)の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200rpmであった。

【0177】

(b) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板をカセイソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%、温度70℃の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を10g/m²溶解した。その後、スプレーに

よる水洗を行った。

【0 1 7 8】

(c) デスマット処理

温度 3 0 ℃ の硝酸濃度 1 質量 % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0 . 5 質量 % 含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【0 1 7 9】

(d) 電気化学的粗面化処理

6 0 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 1 0 . 5 g / L 水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g / L 、アンモニウムイオンを 0 . 0 0 7 質量 % 含む。) 、液温 5 0 ℃ であった。交流電源波形は図 2 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T P が 0 . 8 m s e c 、 d u t y 比 1 : 1 、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図 3 に示すものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 3 0 A / d m ² 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 2 2 0 C / d m ² であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0 1 8 0】

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 2 6 質量 % 、アルミニウムイオン濃度 6 . 5 質量 % の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を 3 2 ℃ で行い、アルミニウム板を 0 . 5 0 g / m ² 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0 1 8 1】

(f) デスマット処理

温度 30℃ の硫酸濃度 15 質量% 水溶液（アルミニウムイオンを 4.5 質量% 含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【0182】

（g）電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸 5.0 g/L 水溶液（アルミニウムイオンを 5 g/L 含む。）、温度 35℃ であった。交流電源波形は図 2 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 0.8 msec、duty 比 1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図 3 に示すものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 50 C/dm² であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0183】

（h）アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量% の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を 32℃ で行い、アルミニウム板を 0.10 g/m² 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0184】

（i）デスマット処理

温度 60℃ の硫酸濃度 25 質量% 水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

【0185】

(j) 陽極酸化処理

図4に示す構造の陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行い、平版印刷版用支持体を得た。第一および第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度170 g/L (アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)、温度38℃であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は2.7 g/m²であった。

【0186】

[下塗り]

次に、このアルミニウム支持体の下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は10 mg/m²であった。

【0187】

<下塗り液>

- ・ エチルアクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパン
スルホン酸ナトリウム塩のモル比75:15の共重合体 0.1 g
- ・ 2-アミノエチルホスホン酸 0.1 g
- ・ メタノール 50 g
- ・ イオン交換水 50 g

【0188】

[感光層]

次に、下記感光層塗布液[P-1]を調整し、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布した。乾燥は、温風式乾燥装置にて125℃で27秒間行い、平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は1.2~1.3 g/m²の範囲内、水に対する接触角は92°、サファイヤ針(R:1 mm)に対する動摩擦係数は0.14であった。

【0189】

<感光層塗布液[P-1]>

- ・ 赤外線吸収剤(IR-1) 0.08 g

・表1に示すラジカル発生剤	(表に示す添加量)
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	1.00 g
・バインダー (P-1)	1.00 g
・エチルバイオレットのクロライド塩	0.04 g
・フッ素系界面活性剤 (W-1)	0.03 g
・ステアロイルメチルアミド	0.06 g
・メチルエチルケトン	14 g
・メタノール	6.5 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	14 g

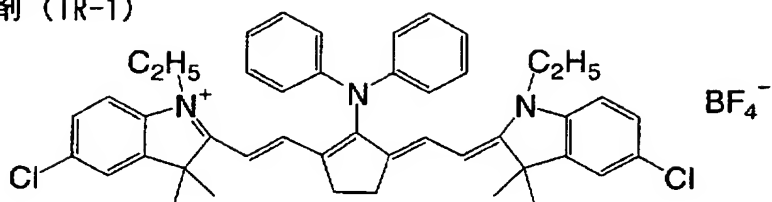
【0190】

上記感光層塗布液に用いた赤外線吸収剤 (IR-1)、バインダー (P-1)、フッ素系界面活性剤 (W-1) 及び、比較例に用いたラジカル発生剤 (比較1)、(比較2) の構造を以下に示す。

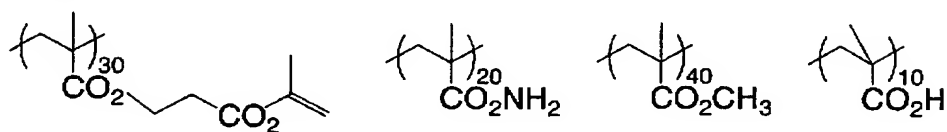
【0191】

【化 3 3】

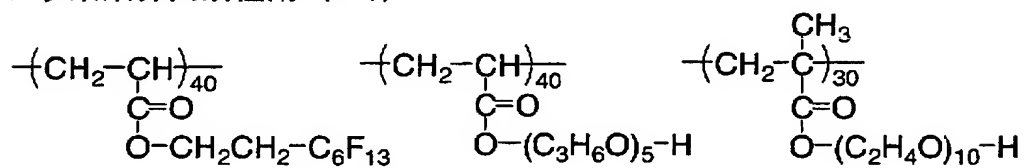
赤外吸収剤 (IR-1)



ハ インダ - (P-1)



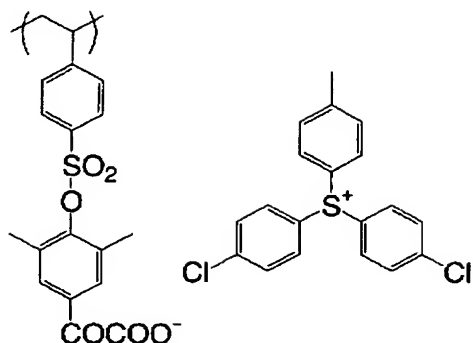
フッ素系界面活性剤 (W-1)



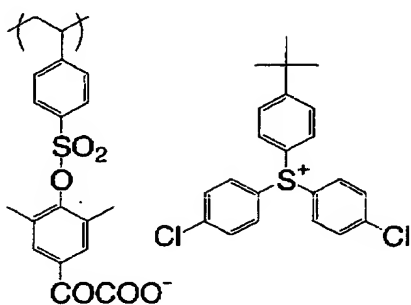
【 0 1 9 2 】

【化 3 4】

比較 1



比較 2



【0193】

[オーバーコート層]

上記の感光層表面に、ポリビニルアルコール（ケン化度 98 モル%、重合度 500）の 3 質量% 水溶液をワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて 100℃ 90 秒間乾燥させた。乾燥後の被覆量は 1.0 g/m²であった。

【0194】

[評価]

<露光>

得られたネガ型平版印刷版原版を、水冷式 40 W 赤外線半導体レーザーを搭載した Creo 社製 Trendsetter 3244 VFS にて、解像度 175 lpi の画像を、出力 9 W、外面ドラム回転数 210 rpm、版面エネルギー 100 mJ/cm²、解像度 2400 dpi の条件で露光した。

【0195】

<現像処理>

露光後、富士写真フイルム（株）製自動現像機LP940Hを用い30℃20秒の条件で現像処理した。現像液は、同社製DV-2の1：4水希釈水を用い、フィニッシャーは、同社製FP-2Wの1：1水希釈液を用いた。

【0196】

(1) 印刷性能

得られた平版印刷版の非画像部の濃度をマクベス反射濃度計RD-918にて測定した後、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて印刷し、耐刷性能を評価した。結果を表1に示す。

【0197】

【表1】

	ラジカル発生剤			非画像部濃度	耐刷性
	種類	分子量	添加量(mg/m ²)		
比較例 1	比較 1	706	180	0.32	5万枚
実施例 1	R-1	6300	180	0.32	10万枚
実施例 2	R-17	8000	240	0.32	10万枚
実施例 3	R-15	20000	240	0.33	10万枚
実施例 4	R-9	24000	150	0.32	10万枚
実施例 5	R-4	32000	191	0.33	10万枚
比較例 2	比較 2	60000	191	0.51	10万枚

【0198】

表1から明らかなように、ラジカル発生剤の分子量が1,000以上50,000以下である本発明の実施例1～5は、印刷時の汚れ性と対応する非画像部の濃度が低く、非画像部の汚れ性、耐刷性能の双方に優れていることがわかる。これに対し、分子量の小さすぎるラジカル発生剤を用いた比較例1は、耐刷性に劣り、分子量の大きすぎるラジカル発生剤を用いた比較例2は、耐刷性に問題はな

いものの、非画像部に汚れが発生していることがわかった。

【 0 1 9 9 】

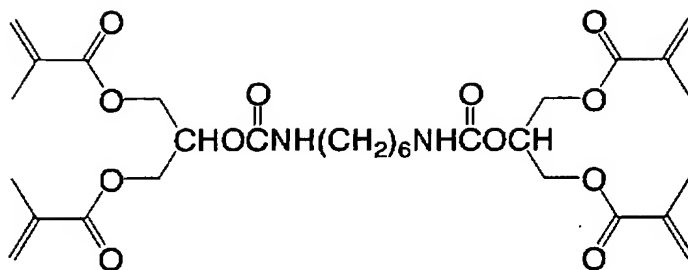
(実施例 6)

前記実施例 1 で使用した感光層塗布液 [P - 1] におけるジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを下記エチレン性不飽和結合含有化合物 (M - 1) に、バインダーポリマー (P - 1) を下記ポリウレタン系バインダー (P - 2) に変更した他は同様にして実施例 6 の平版印刷版原版を得て、実施例 1 と同様に評価した。

【 0 2 0 0 】

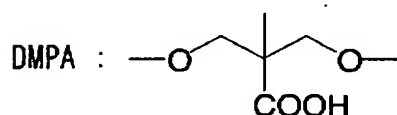
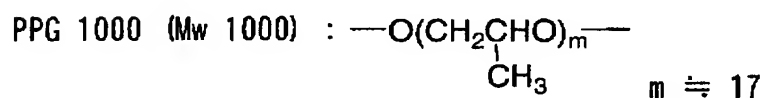
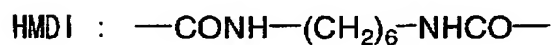
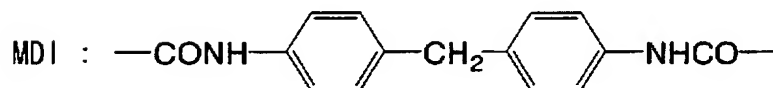
【化 3 5】

(M-1)



(P-2)

MDI / HMDI / PPG 1000 / DMPA = 40 / 10 / 11 / 39 mol%

 $M_w \approx 5.5$ 万

【0201】

評価の結果は、非画像部濃度 0.31、耐刷性 15 万枚であり、非画像部の濃度が低く、非画像部の汚れ性及び耐刷性の双方に優れていることがわかった。また、ウレタン系バインダーを用いることで、耐刷性に一層の向上効果が見られた。

【0202】

【発明の効果】

本発明によれば、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、特に、クリーナーを使用したときの耐刷性に優れた画像記録層を有する赤外線露光用ネガ型感光性組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る平版印刷版用支持体の作成における機械粗面化処理に用いられるブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

【図 2】 本発明に係る平版印刷版用支持体の作成における電気化学的粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

【図 3】 本発明に係る平版印刷版用支持体の作成における交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

【図 4】 本発明に係る平版印刷版用支持体の作成における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

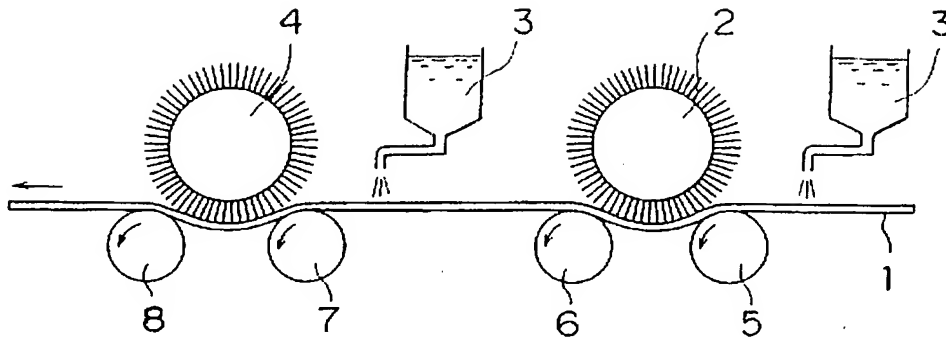
【符号の説明】

- 1 アルミニウム板
- 2、4 ローラ状ブラシ
- 3 研磨スラリー液
- 5、6、7、8 支持ローラ
- 11 アルミニウム板
- 12 ラジアルドラムローラ
- 13 a、13 b 主極
- 14 電解処理液
- 15 電解液供給口
- 16 スリット
- 17 電解液通路
- 18 補助陽極
- 19 a、19 b サイリスタ
- 20 交流電源

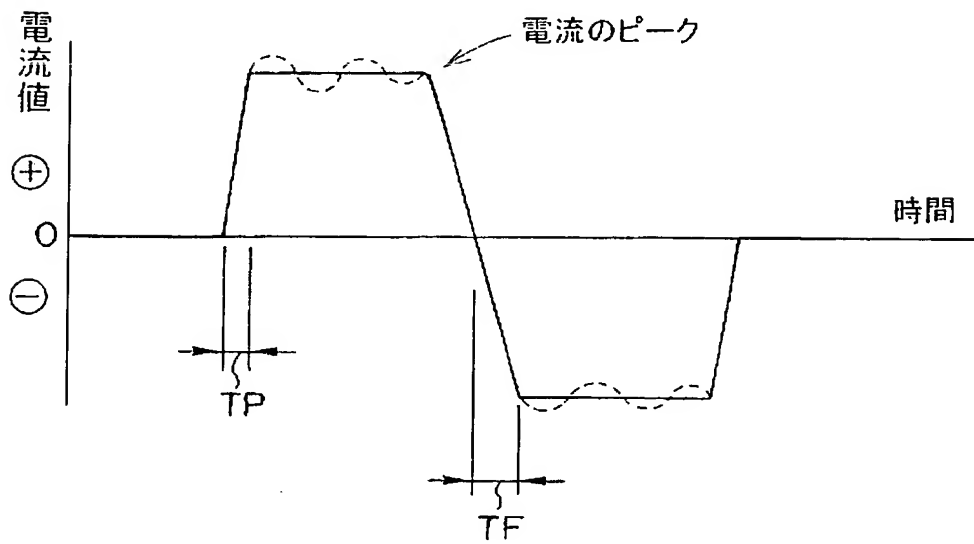
- 4 0 主電解槽
- 5 0 補助陽極槽
- 4 1 0 陽極酸化処理装置
- 4 1 2 給電槽
- 4 1 4 電解処理槽
- 4 1 6 アルミニウム板
- 4 1 8、4 2 6 電解液
- 4 2 0 給電電極
- 4 2 2、4 2 8 ローラ
- 4 2 4 ニップローラ
- 4 3 0 電解電極
- 4 3 2 槽壁
- 4 3 4 直流電源

【書類名】 図面

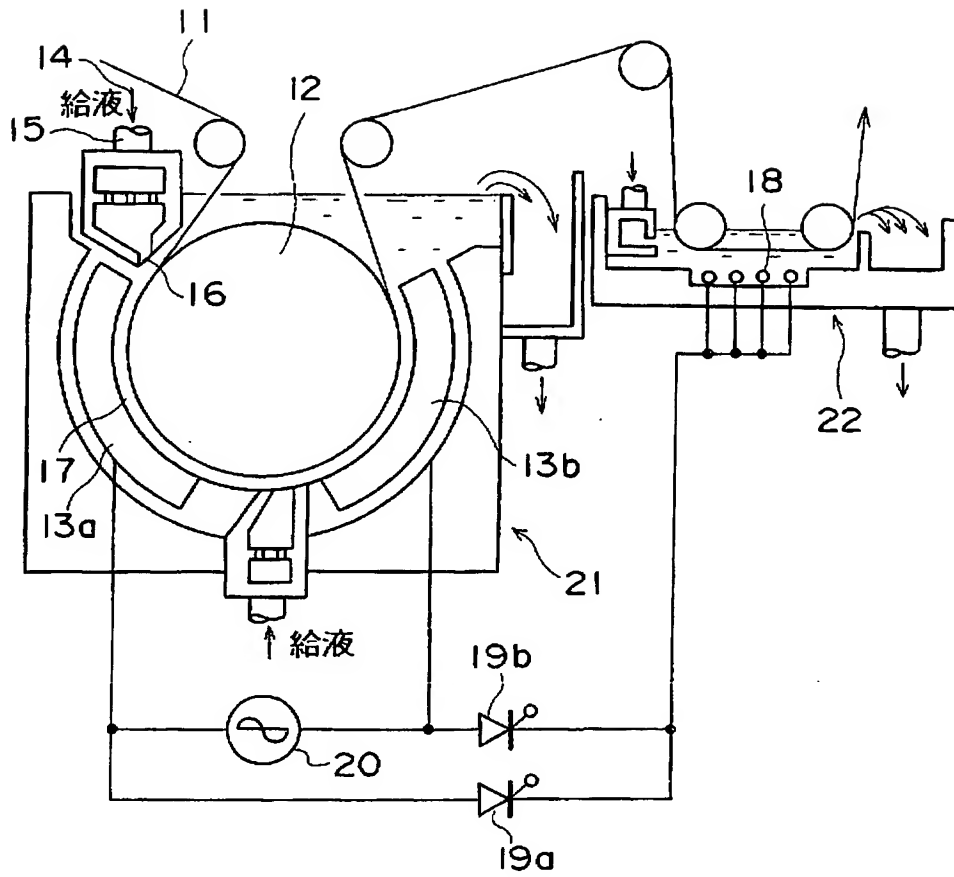
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

